

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 591 412

②1 N° d'enregistrement national :

85 18240

⑤1 Int Cl⁴ : H 05 H 1/46.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 décembre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 12 juin 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE, société anonyme pour
l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude. —
FR.

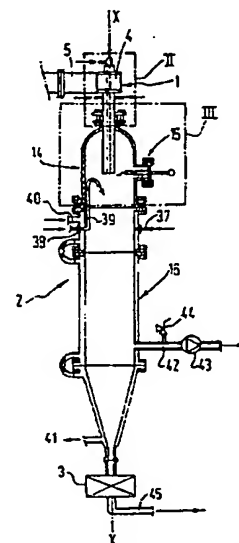
⑦2 Inventeur(s) : Benoît d'Armancourt.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Procédé de fabrication de poudres et réacteur étanche à plasma micro-onde.

⑤7 Dans une enceinte étanche 2 préalablement purgée et
maintenue en légère surpression, on fait passer un gaz réactif
à travers un plasma annulaire produit par une torche micro-
onde 1; puis, au moyen de jets de gaz 39, on refroidit les
produits de la réaction à la sortie de ce plasma pour obtenir
une poudre à fine granulométrie, recueillie par un filtre 3.
Application à la fabrication de poudres de matières réfrac-
taires, d'oxydes métalliques ou de métaux.



FR 2 591 412 - A1

DESCRIPTION

La présente invention est relative à un procédé de fabrication de poudre et à un réacteur étanche à plasma micro-onde pouvant servir à la mise en oeuvre de ce procédé.

L'invention a pour but de fournir une technique permettant
5 d'obtenir des poudres de haute qualité à fine granulométrie (inférieure à un micron).

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication de poudre, caractérisé en ce qu'on envoie un gaz réactif à travers un jet de plasma micro-onde, notamment annulaire, puis on refroidit les produits
10 de la réaction à leur sortie du jet de plasma.

L'invention a également pour objet un réacteur étanche à plasma micro-onde, caractérisé en ce qu'il comprend : une torche à plasma micro-onde adaptée pour être reliée à une source de gaz plasmagène et pour créer un jet de plasma micro-onde ; des moyens pour faire passer un
15 produit réactif à travers le jet de plasma ; une enceinte réactionnelle pourvue de moyens de refroidissement et dans laquelle débouche la torche ; et des moyens d'allumage de la torche traversant à joint étanche la paroi de l'enceinte.

Suivant des caractéristiques avantageuses :

20 - l'enceinte comprend une cloche en matière isolante reliée à la partie aval de la torche, et une enveloppe métallique prolongeant la cloche et pourvue de passages de circulation d'un fluide de refroidissement ;

25 - les moyens de refroidissement de l'enceinte comprennent des moyens d'injection de jets de gaz de refroidissement convergeant vers un point de l'axe de la torche situé près de l'extrémité aval de celle-ci ;

- le réacteur comprend un allumeur par court-circuit monté à coulissement étanche dans la paroi de l'enceinte en regard de l'extrémité aval de la torche ;

30 - l'enceinte comprend des moyens pour injecter un gaz de confinement tangentielllement à sa paroi interne ;

- la torche est du type double flux et comporte un conduit annulaire adapté pour être relié à la source de gaz plasmagène et entourant un canal central adapté pour être relié à une source dudit
35 produit réactif.

Quelques exemples de mise en oeuvre de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique, partiellement en coupe longitudinale, d'un réacteur conforme à l'invention ;

- la figure 2 représente en coupe longitudinale, à plus grande échelle, la région II de la figure 1 ; et

5 - la figure 3 est une vue analogue de la région III de la figure 1.

Le réacteur représenté dans son ensemble à la figure 1, d'axe général X-X vertical, est essentiellement constitué d'une torche à plasma micro-onde double flux 1, d'une enceinte réactionnelle 2 et d'un
10 dispositif de collection de poudre 3. Tous les éléments du réacteur sont reliés de façon étanche les uns aux autres pour en isoler complètement l'espace intérieur de l'atmosphère environnante. La torche 1 et l'enceinte 2 sont fixées à un bâti-support non représenté.

La torche 1, que l'on voit mieux à la figure 2, comprend un
15 corps annulaire 4 relié à un guide d'onde 5 à section rectangulaire (non représenté sur la figure 2) par l'intermédiaire d'un orifice dans lequel est disposé un embout de couplage électrique 6. Ce corps est traversé coaxialement avec un large jeu par deux tubes concentriques 7 et 8 d'axe X-X, dont un tube extérieur 7 métallique et un tube intérieur 8 qui peut
20 être métallique ou en une matière électriquement isolante et résistante à la chaleur telle que du quartz. Au-dessus du corps 4, le tube 8 est relié à une source d'un gaz réactif (non représentée), et le tube 7, par l'intermédiaire d'un raccord latéral 9, à une source d'un gaz plasmagène (non représentée). L'espace annulaire délimité entre les deux tubes est
25 fermé par une soudure au-dessus du raccord 9 et est ouvert vers le bas. A l'intérieur du corps 4, un té de jonction 10 enserre le tube 7, et sa hampe est reliée électriquement à l'embout 6. Un couvercle supérieur 11 ferme le corps 4 et entoure le tube 7 à joint étanche. Un manchon 12 pourvu d'orifices 13 d'admission d'un gaz de gainage est fixé autour de
30 l'ouverture inférieure du corps 4 et entoure coaxialement les tubes 7 et 8 avec un large jeu. Les tranches d'extrémité inférieure des deux tubes 7 et 8 et du manchon 12 se trouvent à peu près dans le même plan horizontal.

L'enceinte 2 est constituée d'une cloche en verre 14 équipée
35 d'un dispositif d'allumage 15 et prolongée vers le bas par une enveloppe 16 en acier inoxydable.

La cloche 14 se termine vers le haut par un col 17 présentant un bourrelet d'extrémité 18. Ce col entoure la partie courante du manchon 12, et une paire de brides horizontales 19, 20, prenant appui sur le bourrelet 18, écrase un joint torique 21 entre la tranche d'extrémité du col 17 et la surface extérieure du manchon 12, au moyen de boulons non représentés, pour assurer l'étanchéité.

La cloche 14 (figure 3) comporte une tubulure latérale 22 traversée par le dispositif d'allumage 15, lequel est monté de façon amovible. Ce dispositif comprend une plaque-support 23 présentant un orifice central et plaqué contre la tranche d'extrémité de la tubulure 22, avec interposition d'un joint torique 24, par serrage de cette plaque, au moyen de boulons non représentés, vers une bride 25 qui prend appui sur un bourrelet d'extrémité 27 de la tubulure 22. Sur la face extérieure de la plaque 23 est fixée une rondelle dans laquelle se visse radialement une vis de guidage 28.

Du côté intérieur, un manchon de guidage 29 est fixé dans l'orifice de la plaque 23. Une tige 30 traverse avec un petit jeu la plaque 23 et le manchon 29. Cette tige porte à son extrémité extérieure un bouton de manoeuvre 31, présente dans sa partie médiane une rainure 32 coopérant avec la pointe de la vis 28, et porte à son extrémité intérieure un embout isolant 33 équipé d'un pontet métallique 34 en forme de S. Un soufflet d'étanchéité 35 est fixé par une extrémité à l'embout 33 et par son autre extrémité au manchon 29. Une butée réglable 36 est fixée sur la tige 30, à l'extérieur par rapport à la plaque 23.

On comprend que la tige 30 peut être déplacée entre deux positions, représentées toutes deux sur la figure 3 : une position de repos, dans laquelle elle est tirée vers l'intérieur de la cloche et le pontet 34 est escamoté dans la tubulure 22, et une position active d'allumage du plasma. Dans cette position active, on a poussé la tige 30 vers l'intérieur de la cloche jusqu'à ce que la butée 36 soit arrêtée par la rondelle pourvue de la vis 28. Ce mouvement est guidé à peu près en translation par la vis 28 et la rainure 32, mais un jeu angulaire entre ces deux éléments, de l'ordre de 10°, ainsi que le petit jeu circonférentiel entre la tige 30 d'une part et le manchon 29 et l'orifice de la plaque 23 d'autre part, permettent d'amener l'extrémité du pontet 34 sous l'extrémité des tubes 7 et 8, puis simultanément contre les tranches d'extrémité de ces deux tubes ; on crée ainsi un court-circuit

provoquant l'allumage du plasma micro-onde, pourvu bien entendu que la torche soit à ce moment alimentée en gaz plasmagène et en énergie micro-onde (ou hyperfréquence).

La double enveloppe 16 comprend une partie supérieure
5 cylindrique, une partie intermédiaire cylindrique de même diamètre et une
partie inférieure conique convergente vers le bas et débouchant dans le
dispositif collecteur 3. Son extrémité supérieure est appliquée contre la
tranche d'extrémité inférieure de la cloche 14, qui présente le même
diamètre intérieur, au moyen d'un serrage par brides et d'un joint
10 d'étanchéité torique, de la même manière que la plaque 23 est fixée sur
la tubulure 22. La double enveloppe 16 est pourvue, dans sa partie
supérieure, d'orifices 37 d'injection d'un gaz de confinement, orientés
tangentielllement, et d'orifices 38 d'injection d'un gaz de
refroidissement. De chacun de ces derniers part une crosse 39 dont la
15 partie courante monte le long de la paroi interne de l'enveloppe et
pénètre dans la cloche 14 et dont la sortie, orientée vers le bas et
légèrement inclinée vers l'axe X-X, débouche à une petite distance
au-dessous de l'extrémité inférieure de la torche 1. De plus, la double
enveloppe 16 comprend des moyens de refroidissement à l'eau, lesquels
20 permettent à de l'eau de circuler en série de haut en bas dans les trois
parties de cette enveloppe, entre une entrée supérieure 40 et une sortie
inférieure 41. En variante, l'eau pourrait circuler de bas en haut dans
l'enveloppe 16. Dans cette dernière débouche encore une conduite latérale
42 équipée d'une pompe à vide 33 et d'une soupape 44 de régulation de
25 pression.

Le dispositif 3 peut être tout dispositif approprié de
collection de poudre, par exemple un filtre. Une conduite 45 d'évacuation
de l'effluent gazeux du réacteur mène de la sortie du dispositif 3 à une
station non représentée de traitement de cet effluent. Les gaz de
30 gainage, de confinement et de refroidissement sont des gaz inertes, de
préférence de l'azote pour des raisons économiques. Le gaz de
refroidissement peut contenir une certaine proportion d'hélium pour en
améliorer la conductivité thermique. Le gaz plasmagène est de préférence
de l'argon.

35 L'appareil ainsi décrit fonctionne de la manière suivante.

On évacue d'abord de l'appareil l'air qu'il contient, au moyen
de la pompe à vide 43, par exemple jusqu'à une pression de l'ordre de
10⁻¹ mm Hg, puis on introduit de l'azote ou de l'argon jusqu'à obtenir

une pression de l'ordre de 1,3 bar absolu. Après avoir éventuellement répété ces opérations préliminaires plusieurs fois, l'appareil se trouve sous atmosphère inerte, sous 1,3 bar, et ne contient plus ni oxygène ni eau. Pendant toute la suite du fonctionnement, la pression reste régulée à 1,3 bar dans l'enceinte 2 par la soupape 44, ce qui garantit l'absence de pénétration d'oxygène et d'humidité dans l'appareil.

On envoie ensuite le gaz plasmagène et le gaz de gainage par les tubes 7 et 12, les gaz de confinement et de refroidissement par les orifices 37 et les crosses 39, l'énergie hyperfréquence par le guide d'onde 5 et l'embout 6, et on allume le plasma à l'extrémité aval de la torche au moyen du dispositif d'allumage 15 de la manière décrite plus haut. On obtient ainsi un jet de plasma annulaire à la sortie de la torche 1. On envoie alors le gaz réactif par le tube central 8. Ce gaz est traité thermiquement par le plasma en traversant celui-ci, et les produits de la réaction sont trempés par les jets de gaz de refroidissement sortant des crosses 39. Il se forme ainsi une poudre à fine granulométrie, que les jets tangentiels de gaz de confinement, qui décrivent des trajets hélicoïdaux descendants, empêchent de se déposer sur la paroi interne de l'enveloppe 16. La poudre est recueillie par le dispositif 3 et évacuée, en continu ou périodiquement suivant la nature de ce dispositif.

A titre d'exemples d'utilisation de l'appareil, on peut citer :

(a) des réactions de double décomposition en phase gazeuse, particulièrement intéressantes pour la fabrication de composés ou de revêtements réfractaires :

3SiH_4 (silane) + $2\text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ (nitrure de silicium) + 6H_2 ,
une réaction analogue pouvant être obtenue en remplaçant N_2 par NH_3 et/ou SiH_4 par SiCl_4 .

SiH_4 + $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{SiC}$ (carbure de silicium) + 4H_2
 B_2H_6 + $\text{N}_2 \longrightarrow 2\text{BN}$ (nitrure de bore) + 3H_2 ,
une réaction analogue pouvant être obtenue en remplaçant N_2 par NH_3 et/ou B_2H_6 par un autre composé du bore du type BX_3 .

B_2H_6 (ou BX_3) + $\text{C}_{n\text{H}_m} \longrightarrow \text{B}_4\text{C}$ (carbure de bore)
 TiCl_4 + $\text{B}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{TiB}_n$ (borure de titane)
 TiCl_4 + N_2 (ou NH_3) $\longrightarrow \text{TiN}$ (nitrure de titane)
 TiCl_4 + $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{TiC}$ (carbure de titane),

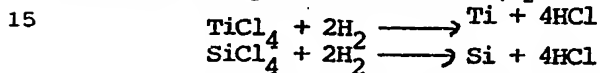
ces dernières réactions n'étant bien entendu pas écrites sous forme équilibrée.

(b) des réactions d'oxydation en phase gazeuse, destinées par exemple à la production de poudres d'oxydes de métaux rares tels que yttrium, scandium, vanadium, ruthénium. Ces oxydes, obtenus par oxydation des halogénures des mêmes métaux, servent notamment de photo-émetteurs pour les écrans de télévision couleur. Les réactions sont du type

$$MX_n + \frac{m}{2} O_2 \longrightarrow MO_n + \frac{n}{2} X_2, \text{ X désignant un atome d'halogène.}$$

De même, on peut fabriquer de la poudre de silice amorphe submicronique, entrant dans la préparation des pâtes gingivales, par la réaction : $SiCl_4 + N_2 \longrightarrow SiO_2 + 2Cl_2$

(c) des réactions de réduction, permettant par exemple de produire des poudres de métaux, par exemple :



Dans ce cas, on peut faire intervenir l'hydrogène en mélange avec $TiCl_4$ ou $SiCl_4$, dans le tube central 8, et/ou comme composant d'un mélange gazeux plasmagène tel que argon-hydrogène.

(d) des réactions de simple décomposition, conduisant par exemple à la production de poudres métalliques, par exemple



Dans ce cas, le gaz réactif n'est pas un mélange comme dans les exemples précédents, mais est constitué par le corps décomposé thermiquement (SiH_4 dans cet exemple).

Plus généralement, l'invention s'applique à la fabrication de poudres submicroniques de nombreux matériaux tels que des métaux, des céramiques ou des oxydes, à partir d'un corps ou de plusieurs corps gazeux à une température peu éloignée de la température ambiante par rapport aux températures atteintes dans un plasma micro-onde, c'est-à-dire comprise entre la température ambiante et quelques centaines de degrés Celsius.

La haute qualité des poudres ainsi obtenues permet de les utiliser pour fabriquer des pièces ayant des structures métalliques à grains très fins, et donc possédant d'excellentes propriétés mécaniques, ou encore pour réaliser des revêtements de surface d'épaisseur très faible par dépôt ou projection. On remarque que la pureté des corps

obtenus dépend uniquement de celle des gaz utilisés, puisque l'appareil est entièrement isolé de l'atmosphère environnante.

Dans une variante non représentée, le tube 7 de la torche 1 est supprimé, et l'on envoie dans l'unique tube 8 à la fois le gaz plasmagène et le gaz réactif. On peut également envisager d'envoyer le gaz réactif à travers le plasma à partir d'un emplacement de l'enceinte 2 extérieur à la torche.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de poudre, caractérisé en ce qu'on envoie un gaz réactif à travers un jet de plasma micro-onde, notamment annulaire, puis on refroidit les produits de la réaction à leur sortie du jet de plasma.
- 5 2. Procédé suivant la revendication 1, pour la fabrication d'une poudre d'une matière réfractaire telle qu'un nitrure ou un carbure de silicium, de bore ou de titane, ou bien un borure de titane, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz réactif un mélange gazeux choisi parmi : SiH_4 ou SiCl_4 et N_2 ou NH_3 , B_2H_6 ou BX_3 (X désignant un
10 élément combiné au bore) et N_2 ou NH_3 ou C_nH_m ou TiCl_4 ; TiCl_4 et N_2 ou NH_3 ou CH_4 .
3. Procédé suivant la revendication 1, pour la fabrication d'une poudre d'un oxyde métallique, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz réactif un mélange d'oxygène et d'un halogénure dudit métal, par
15 exemple SiCl_4 .
4. Procédé suivant la revendication 1, pour la fabrication d'une poudre de métal, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz réactif un mélange d'hydrogène avec un composé dudit métal, par exemple SiCl_4 ou TiCl_4 .
- 20 5. Procédé suivant la revendication 1, pour la fabrication d'une poudre de métal, caractérisé en ce qu'on utilise comme gaz réactif un composé dudit métal, par exemple SiCl_4 ou TiCl_4 , et comme gaz plasmagène un gaz contenant de l'hydrogène, par exemple un mélange argon-hydrogène.
- 25 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on travaille à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique.
7. Réacteur étanche à plasma micro-onde, caractérisé en ce qu'il comprend : une torche à plasma micro-onde (1) adaptée pour être
30 reliée à une source de gaz plasmagène et pour créer un jet de plasma micro-onde ; des moyens (8) pour faire passer un produit réactif à travers le jet de plasma ; une enceinte réactionnelle (2) pourvue de moyens de refroidissement (38-39, 40-41) et dans laquelle débouche la torche ; et des moyens (15) d'allumage de la torche traversant à joint
35 étanche la paroi de l'enceinte (2).

8. Réacteur suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'au moins la partie (14) de l'enceinte (2) reliée à la torche (1) est constituée d'une matière électriquement isolante.

5 9. Réacteur suivant la revendication 8, caractérisé en ce l'enceinte (2) comprend une cloche (14) en matière isolante reliée à la partie aval de la torche (1), une enveloppe métallique (16) prolongeant la cloche et pourvue de passages de circulation d'un fluide de refroidissement (40, 41).

10 10. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que les moyens de refroidissement de l'enceinte comprennent des moyens (39) d'injection de jets de gaz de refroidissement convergeant vers un point de l'axe (X-X) de la torche (1) situé près de l'extrémité aval de celle-ci.

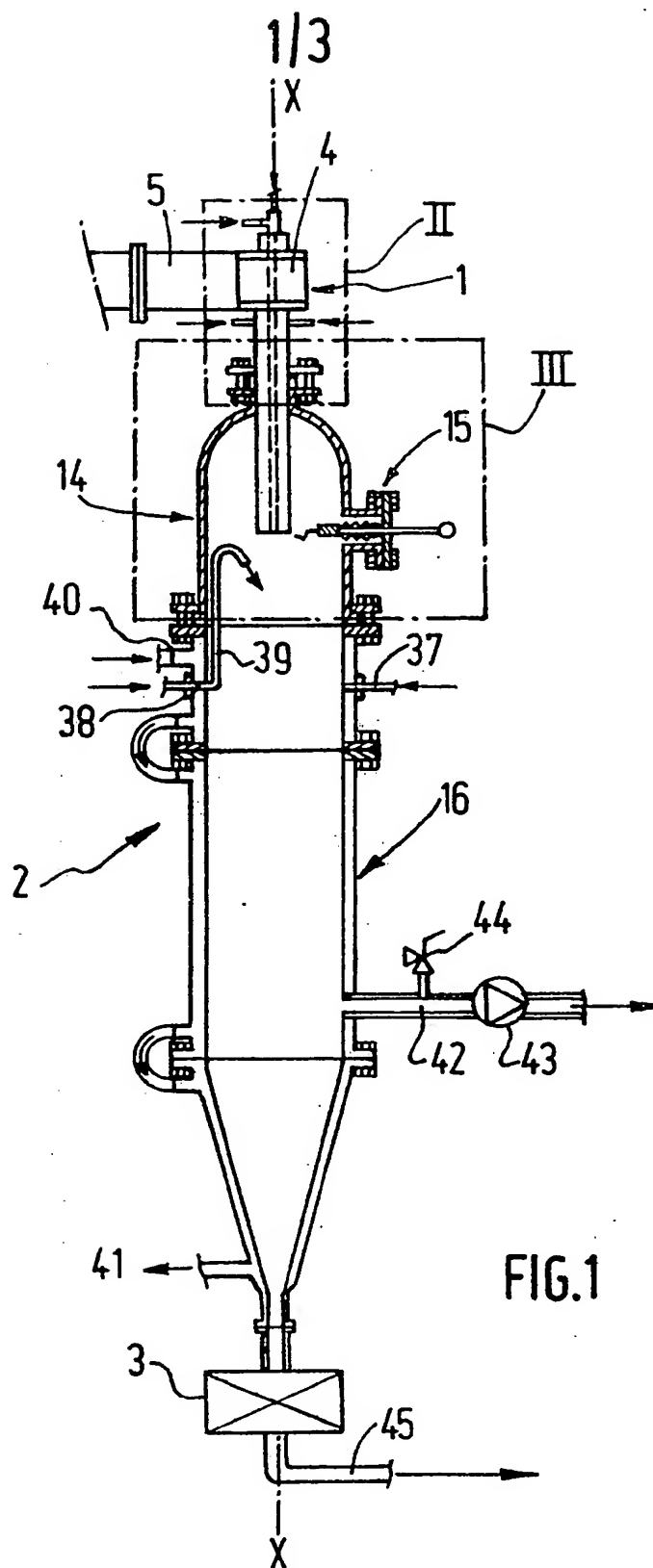
15 11. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que l'enceinte (2) est reliée à une pompe à vide (43).

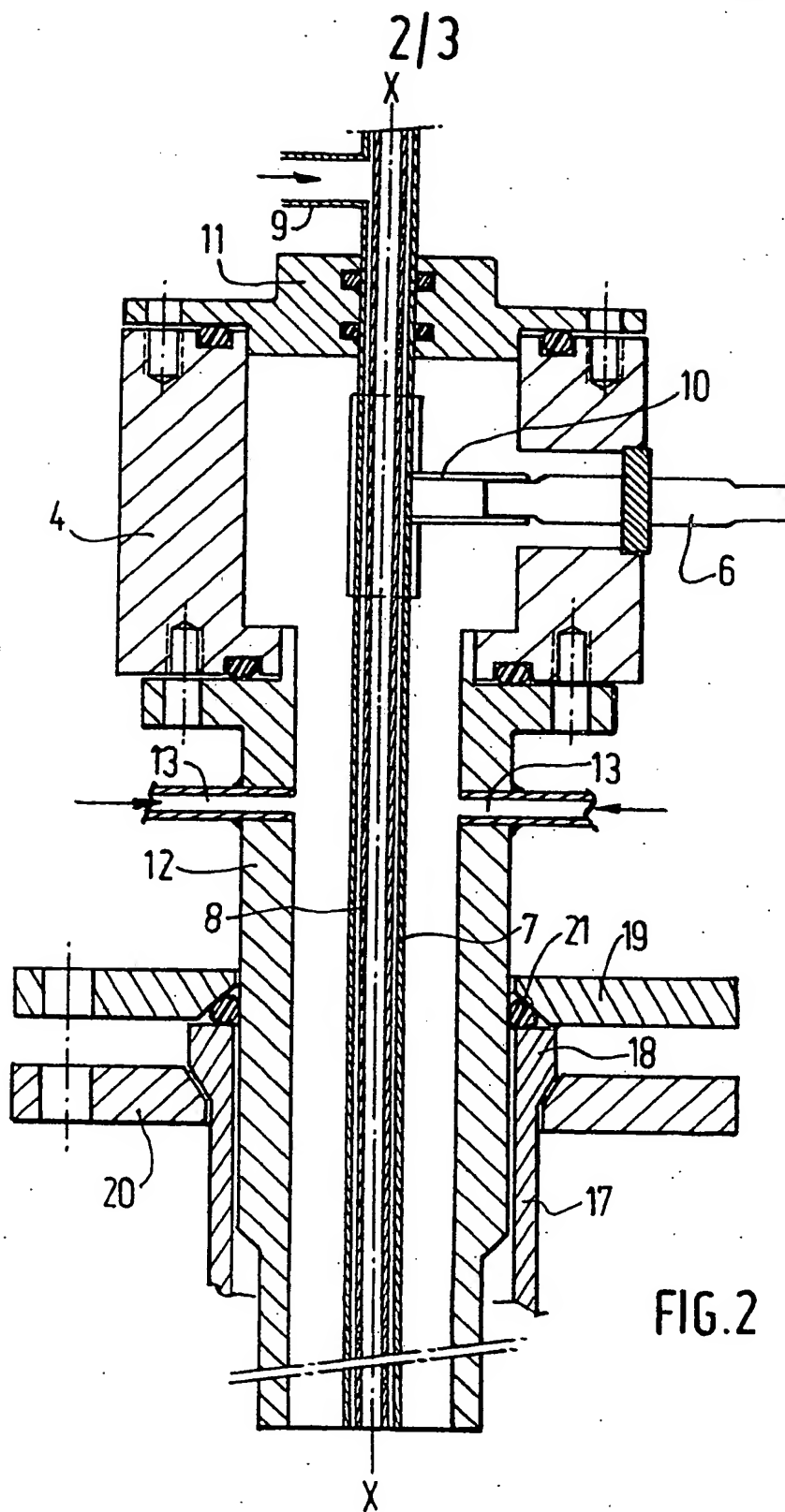
20 12. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que l'enceinte (2) est adaptée pour fonctionner à une pression supérieure à la pression atmosphérique et est pourvue d'une soupape de régulation de pression (44).

13. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que lesdits moyens d'allumage comprennent un allumeur par court-circuit (30, 34) monté à coulissement étanche dans la paroi de l'enceinte (2) en regard de l'extrémité aval de la torche (1).

25 14. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que l'enceinte comprend des moyens (37) pour injecter un gaz de confinement tangentiellement à sa paroi interne.

30 15. Réacteur suivant l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé en ce que la torche (1) est du type double flux et comporte un conduit annulaire (7) adapté pour être relié à la source de gaz plasmagène et entourant un canal central (8) adapté pour être relié à une source dudit produit réactif.





3/3

